ALKALINE DEVELOPER FOR RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION

Patent number:

JP6282080

Publication date:

1994-10-07

Inventor:

MASUKO HIDEAKI; others: 03

Applicant:

JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

Classification:

- international:

G03F7/32; H01L21/027

- european:

Application number:

JP19930066395 19930325

Priority number(s):

Abstract of JP6282080

PURPOSE:To provide an alkaline developer for a radiation-sensitive composition capable of dissolving off the alkali-soluble part of a coating film formed from the composition, capable of stably forming many resist patterns having a sharp edge or color filters over a long period and further capable of being concentrated. CONSTITUTION:This alkaline developer for a radiation-sensitive composition is obtained by dissolving an alkaline compd. with the 0.1wt.% aq. soln. kept at >=pH 10, a dipolar-ion org. compd. and at least one kind of surfactant selected from a group consisting of an anionic surfactant, a cationic surfactant and a nonionic surfactant in water. A nonionic surfactant is preferably used as surfactant.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

四公開特許公報(A)

昭62-82080

@Int Cl.4

識別記号

广内整理番号

匈公開 昭和62年(1987)4月15日

5/26 B 41 M G 11 B 7/24 7447-2H A-8421-5D

未請求 発明の数 1 (全12頁) 塞香語求

69発明の名称 光情報記錄媒体

> 到特 願 昭60-223127

> > 均

出像 昭60(1985)10月7日

明 鰦 ②発 者 野

東京都渋谷区幡ケ谷2丁目43番2号 オリンパス光学工業 株式会社内·

73発 者 辺 東京都渋谷区幅ケ谷2丁目43番2号 オリンパス光学工業

株式会社内

平 四発 眀 者 廼 広

東京都渋谷区幡ケ谷2丁目43番2号 オリンパス光学工業

株式会社内

オリンパス光学工業株 仍出

東京都渋谷区幡ケ谷2丁目43番2号

式会社

四代 理 弁理士 坪井 外2名

1. 発明の名称

光情報記録媒体

2. 特許請求の範囲

一般式

$$\begin{array}{c|c} R_5 R_5 \\ \hline \\ C - CH = CH \\ \hline \\ C - CH = CH \\ \hline \\ R_2 R_2 \\ \hline \\ C - CH = CH \\ \hline \\ C - CH \\ C -$$

〔但し、式中のR1,R2は水素原子、ハロゲン 原子、炭素数1~6のアルキル共又は−N<ph (ph : フェニル基)、 Rs は炭楽数 1 ~ 6 の アル サル菇、アラルキル苺、フェニル苺、Xはパー クロレート、フルオロポレート、アイオダイド、 クロライド、アロマイド、p - トルエンスルフ **ートから選ばれる除イオン、Yは炭素放し ~18のアルキル盐、 - R₄-(()) · -R₄OH ; -R4COOH, -R4OR5, -R4COR5, -R4COOR5,

○○ R₅ (R₄:炭素数1~20のアルキル

蕗、Rg; 炭素数1~18のアルキル菇)、 n は 1 又は 2 の整数、 Z は n = 1 の場合、 -R₄OH, $-R_6COOH$, $-R_6OR_7$, $-R_6COR_7$, $-R_6-\langle \bigcirc \rangle$, $-R_4CN$, $-OR_7$, -OH , -COOH , $-COR_7$, $7 = \times$ 基, -CN, -OCF₅, -OSF₅, -NH₂N(R₇)₂, -NHCOR, , -N=N-⟨○⟩, (R₆; 炭杂数 1 ~ 2 0 のアルキル基、Ry:炭素数1~18のアルキル 茜又はフェニル基)、 a = 2 の場合は炭素数 1 ~10のアルキル茜又はハロケン原子を示す] にて扱わされる有機色素を含む記録層を有する ととを特徴とする光情報記録媒体。

3. 発明の詳細を説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、レーサ、特に半導体レーサによる 書を込み、再生配録がなされる光メモリ媒体に

[従来技術および問題点]

一般に光ディスクは、基板上に設けた群膜記 録層に形成された光学的に検出可能な小さな (例えば約1 mm)ピットをらせん状又は円形の

トラック形態にして高密度情報を記憶すること ができる。この様なアィスクに情報を移込むに は、レーザ感応暦の姿面に集束したレーザを走 査し、とのレーザ光線が照射された表面のみに ピットを形成し、このピットをらせん状又は円 形トラック等の形態で形成する。との感応層は レーザエネルギーを吸収して光学的に検出可能 なピットを形成できる。例えばヒートモード記 録方式では記録層がレーザエネルギーを吸収し てその照射部分が局部的に加熱され融解蒸発あ るいは疑集等の物理的変化を起とし非照射部分 との間に光学的差異(mx 反射率、吸収率等)を 生じさせて読み取るととによって検出される。 この様な光記録媒体としてとれまでアルミニウ ム蒸焙膜などの金属薄膜、ピスマス薄膜、テル ル系薄膜やカルコゲナイド系非晶質ガラス膜を どの無根物質が提案されている。

とれらは、蒸着法、スパッタ法などにより存 膜が得られ、近赤外域でも光吸収を有するため 半導体レーザが使用できるという長所があるが、

上に形成した光記録媒体である。この色素薄膜 系は上記長所を有し、特にシアニン系色素は構 治的に近赤外に吸収放長をもたせるととが可能 であり、しかも辞剤に対する溶解性及び融点が 低い等の長所を育することから多く検討がなさ れている。反面、光劣化、熱に対して不安定及 び湿度劣化等があり、長期保存性及び再生安定 性(読み出し光に対する安定性)等に問題があ ると従来甘われており、これらの問題について 「種々の改良器が出されている。具体的には、記 録層上に保護膜を設けること(特開和55-22961.57-66541)、酸紫化よる退色防止 物質を混合するとと(特開昭 59-55795)。 長波長娘に光吸収を有する金属錯体を形成する こと(特開昭 5 9 - 2 1 5 8 9 2) 等が提案さ れている。しかしながら、これらの投案によっ ても問題を十分に解決しておらず、更に転加剤 による成蹊性や反射率、吸収率の低下という間 題が生じる。

とうしたととから、記録密度及び反射性の点

反面反射率が大きく熱伝導率が大きく比熱も大 きいという欠点がある。特に反射率が大きいと いりととは、レーサ光のエネルヤーを有効に利 用できないので配録に要する光エネルャーが大 きくなり、大出力レーザ光源を必要とする。そ の結果、配録装置が大型かつ高価になると云う 欠点がある。また、テルル、ピスマス、セレン 袋の薄膜では霧性を有するという欠点がある。 とのようを事から、近年吸収性の選択ができ、 吸収率が大きく熱伝導が小さく、生産性が良く 且つ無性が低いことから色素薄膜を配録層とし て適用した光学メモリ媒体の研究提案がなされ て来ている。代表的色素としてはシアニン系色 案 (特開 昭 58-112790)、アントラキノン 系色架 (特開 昭 58-224448)、ナフトキノ ン系色素 (特開昭 58-224793) 及びフタロ シアニン系色素(特開昭60-48396)等があ り、これらを単独又は自己使化性樹脂との併用 から成る化合物をスピンナー盤布ディッピング 先、プラズマ 告又は真空 落着 告等により、 兼板

より下記一般式に示すシアニン系色素を用いた 弦布型記録媒体が注目されている。

$$C \leftarrow CH = CH \rightarrow_{R} CH = C \xrightarrow{A} C$$

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、

高い反射率と高い記録感度を有し、光学的信号の書き込み、再生を安定して行なりととが可能で、かつ再生時の光や日光、湿度に対する安定性の高い無公害の光情報記録媒体を提供しようとするものである。

[問題点を解決するための手段シよび作用] 本発明は、一般式

【但し、式中の R_i , R₂ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル茜又は -N<ph (ph;フェニル基)、 B₅ は炭素数 1 ~ 6 のアル キル基、アラルキル基、フェニル基、 X はパー クロレート、フルオロボレート、アイオダイド、 クロライド、プロマイド、p - トルエンスルフ メネートから選ばれる除イオン、 Y は炭素数 1 ~18のアルキル茲、-R₄→○),-R₄OH,

そこで、本発明の有機色素はインドールを構成するペンセン環に既述の如く2として「OH」、「COOH」、「COR」等の健換基を導入するとにより、色素の先や化学的安定性及び吸収性を改成である。前記2は、既述したとかりできる。前記2は、既述したとかりでもるの光や化学的安定性を向上するの気が、4、6、7位いずれも可能である。一方、

-BACOOM , -RAORS , -RACORS , -BACOORS ,

本発明に用いる有機色素は、メチン連鎖中に R1 で表わされるシクロ環を導入すると R2 R2 とにより、特別昭 5 9 - 8 5 7 9 1 号に開示さ

以上、上述した優換基を導入した構造の有機 色素は、特開昭 59-150795号、特開昭 58-194595号に開示された下記構造式の未置 換の色素に比べて光や化学的安定性、溶剤溶解 性、成膜性に優れ、その結果、この色素を含む 記錄 を形成することにより成膜性不良による 再生信号波形のノイズ成分の被少、耐環境性、 再生劣化特性が向上した光情報記録媒体を得る

特開昭62-82080 (4)

--- (2)

ととができる。

上記一般式にて表わされる色素を具体的に例示すると、下記構造式(1)~Q)に示するの等が挙げられる。

記録層は上述した方法により形成される。更に、色素にパインが樹脂を 1 ~ 4 0 重量 5 派加するととにより。 腹形成するととができ、成蹊性、耐熱性、耐湿 性を向上させるととができる。ととに用いるパ

レート金属錯体を添加し、光・酸素・水分による記録層の光学特性の劣化を防止することも可能である。 .

但し、式中のR₁, R₂, R₄, R₅ は炭素数 1 ~
6のアルギル茜、R₃ は O
-O-C-R, -O-R, -N
R
-NH-SO₂-O-CH₅

B R
-O-C+CH₂+8 C-O-NH で、R は炭素数 1 ~

6のアルキル菇を示す。

$$\left(\begin{pmatrix} R > N - \bigcirc \rangle - N & \cdots & N - \begin{pmatrix} \bigcirc \\ R \end{pmatrix} - N - \begin{pmatrix} R \\ R \end{pmatrix} \right) \cdot X_{m}$$
(B)

インダ樹脂としては、例えばアクリル、エステル、ニトロセルロース、エチレン、プロピレン、カーボネート、エテレンテレフタレート、エポキン、プテラール、塩化ピニル、酢酸ピニル、スチレン等の単独重合体、これらの共重合体等を挙げることができる。

また、上記ペインが樹脂の代りに他の色素を混入させるか、又は色素層を重ねた多層構造にするとというでは、一般であることができる。というでは、一般である。というでは、一般では、一般では、一般では、一般である。というでは、一般である。というでは、一般である。というでは、一般である。というできる。というできる。というできる。というできる。というできる。というできる。というできる。というできる。というできる。

例えば下配一枚式(A) 、(B) にて表わされるアミン化合物や下配一枚式(C) にて表わされるソチオ

但し、式中の B は水梁原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルサル港、 X は過塩素酸イオン、 弗化硼素酸 イオン、 ヘキサフルオロ酸イオン等の酸イオン、 m は 0 又は 1 , 2 の整数、 A は前記 m = 0 , 1 の時、 〇〇一)n(n = 1 又は 2)、 m = 2 の時

ては、例えば市販されている IRG - 0 0 2 、 IRG - 0 0 3 (いずれも日本化薬 (株) 製商品名) 等がある。

$$\begin{bmatrix} Y & X & S & X & Y \\ Y & X & S & X & Y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_1 & & & \\ R_2 & & & \\ R_4 & & & \end{bmatrix}$$

製商品名)、N - ピス(o - キシレン -4.5.ジ オール)テトラ(オープチル)アンモニウム塩 等がある。

なお、上記一般式の色楽を含む記録層の他に 必要に応じて中間層、保護層を設けることがで きる。中間層は、接着性の向上と共に酸素、水 分からの保護の目的で設けられ、主に樹脂又は 無機化食物から形成される。 樹脂としては、例 えば塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリル、エス テル、ニトロセルロース、カーポネート、エポ キシ、エチレン、プロピレン、プチラール等の 単独もしくは共貮合体等を用いることができ、 必要に応じて酸化防止剤、紫外光吸収剤・レベ リング剤や微水剤等を含有させることが可能で ある。これらは、スピンナー法、ディッピング 法、ドクターナレード法により形成される。無 機化合物としては、例えばSIO2, SIO, Aℓ2O3. 8nO2 , MgF2 等が用いられ、イオンピーム、電 子ピーム、スペッタ法により薄膜が形成される。 前記保護局も中間層と同様の構成をとり、光、

構成によれば、特性的に良好であり、更に配母 層 2 への汚れやゴミの影響を制御できる利点を 有する。

更に、前述した第1図〜第3図の構成において、AL,AS等及びその他の反射膜を基根と記録層の間に散けてもよい。

(発明の実施例)

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。 実施例 1

上述した構造式(I)の色素をメチルエチルケトンで溶解し、2 多溶液とした後、これをスピンナーコータで厚さ 1.2 mのガラス落板上に液布、乾燥して厚さ 7.5 cmの記録層を形成して記録媒体を製造した。

突施例 2

上述した構造式(5)の色紫を塩化メチレンで溶解し、2 多溶液とした後、これをスピンナーコータで厚さ 1.2 mmの がサラス 拡板上に 強布、 乾燥して厚さ 8 0 nm の配録層を形成して配録媒体を製造した。

酸素、水分からの記録層の保護、傷、ホコリ等 からの保護のために用いられる。

次に、本発明の光情報記録媒体の構成例について図面を参照して説明する。

第1 図は、光情報記録媒体の基本構成を示す もので、基板 1 上に一般式の色素を含む記録層 2 を設けた構造である。記録、再生はレーザ光 3 を集光レンズにより記録層 2 上に 0.8~1.5 μm の大きさのスポットに集光して行なわれる。記 録再生のレーザ光 3 は、記録層 2 から照射して もよいが、基板 1 が透明な材料からなる場合に は基板 1 側から限射する方が一般的に汚れやゴ ミの影響を少なくできる。

第2回は、遊板』と記録層2の間に中間層4 を、記録層2上に保護層5を夫々設けた構造の ものである。

第2回は、同一構成の2枚の媒体を記録層2 が互に対向するようにスペーサ 6 を介して配置させたものである。なお、第3回中の1はエアーギャップ、8はスピンドル穴である。かかる

寒施例3

上述した構造式20の色素を塩化メチレンで存 解して2 多春液とした後、これをスピンナーコータで厚さ 1.2 mmの がラス基板上に 液布、乾燥 して厚さ 7 0 nmの 配録層を形成して配録 数体を 製造した。

突施例 4

上述した構造式切の色素を塩化メチレンで溶解し、2 多溶液とした後、これをスピンナーコータで厚さ 1.2 nmのガラス基板上に飲布、乾燥して厚さ 6.5 nmの記録層を形成し、記録媒体を製造した。

奖加例 5

上述した構造式的の色素に、ペインダ樹脂としてのアクリル樹脂(三菱レーヨン社製:ダイヤナールBR-60)を10重量多級加し、これをメチルエチルケトンで溶解して3多溶液とした後、この溶液をスピンナーコータで厚さ1.2mのガラス若板上に流布、乾燥して厚さ95mmの配銀層を形成して記録媒体を製造した。

夹施例 6

上述した構造式(8)の色素と赤外線吸収剤(日本火薬社製商品名: IRG-003)とを重量比で3:1の割合にて混合し、これをメテルエテルケトンで溶解して10%溶液とした後、この溶液をスピンナーコータで厚さ1.2 mのガラス落板上に塗布、乾燥して厚さ80 nmの配録層を形成して記録媒体を製造した。

突施例 7

上述した構造式はの色楽と下記構造式の色楽とを選集比で2:1の割合で混合し、これを実施例1と同様に溶解し、拡板上に塗布、乾燥して厚さ75mmの配録層を形成し、記録媒体を製造した。

比較例1

下記博流式(I)の色素を塩化メチレンで溶解して2 多溶液とした後、この溶液をスピンナーコータで厚さ 1.2 mmのガラス落板上に流布し、乾燥して厚さ 8 0 mmの記録層を形成し、記録 媒体を製造した。

比較例 2

下記構造式(A)の色素: 「例1と同様な方法で溶解し、ガラス搭板上に」 、乾燥して厚さ70 nmの記録解を形成し、記録媒体を製造した。

奥施例8

突施例 1 と同様な方法によりガラス基板上に 構造式(1)の色素からなる厚さ60 amの配録層を 形成した後、この配録層上に下記構造式に示す アルミニウムナフタロシアニンを真空度 1.0 × 1 0⁻⁵ Torrの条件下で真空加熱蒸着して厚さ 3 0 amの反射性保護層を形成し、記録媒体を製造した。

比較例3

下記解造式(III)の色素を比較例1と同様を方法で溶解し、ガラス基板上に物布、花蝶して厚さ70 amの配録層を形成し、記録媒体を製造し

比较例 4

下記構造式 (N) の色素を比較例1 と同様な方法で容解し、ガラス拡板上に弦布、乾燥して厚さ 7 0 nm の記録層を形成し、記録媒体を製造した。

特開昭 62-82080 (10)

しかして、本実施例1~8及び比較例1~4の記録体の記録解について、記録解について、記録解について、記録解について、記録解について、記録解に対する記録解になった。まないでは、まるのでは、ないのでは、では、ないのでは、では、ないのでは、では、ないのでは、では、ないのでは、では、ないのでは、では、ないのでは、では、ないのでは、では、ないのでは、では、ないのでは、では、ないのでは、では、ないのでは、では、ないのでは、では、ないのでは、では、ないのでは、では、ないのでは、では、ないのでは、では、ないのでは、では、ないのでは、ないでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないで

を行なった。各記録媒体に25℃、60%の雰囲気で500Wタングステン光を50cmへだてて100時間照射し、タングステン光の照射的 後での吸光度低下率、反射率低下率を測定する 耐光試験を行なった。これらの結果を下記要に示した。

	有機色素	初期分光特性(被長830mm)			2 01 77	FIT AS	耐热促性試験		耐光性試験	
			反射率例	(四シスポット)	C/N值 (dB)	成膜性	吸光度 低下密切	反射率 低下率(例	吸光度 低下率(3)	反射率 低下率(%)
	排造式(1)	1. 4	3 7	2.4	5 6	0	7	4	5	6
2	, (5)	1. 2	3 5	2.3	5 5	0	6	5	6	6
3 -	• (20)	1.4	3 2	2.3	5 5	0	6	6	3	3
4	• 21	1. 2	3 5	2.1	5 4	0	5	4	5	6
5	, 0.5	1. 3	2 3	3.4	5 4	0	4	4	7	6
6	• (8)	1. 4	2 7	3.0	5 5	0	6	4	5	6
7	. 03	1. 4	3 2	2.8	5 6	0	5	5	3	5
8	, (1)	1. 3	3 5	2.7	5 6	0	5	5	5	6
比較例1	核造式(I)	20	3 5	2.4	5 2	Δ	7	4	8	6
2	• (II)	0. 9	4 5	2. 9	5 0	Δ	2 2	1 9	3 1	2 5
3	• (1	1.1	3 0	3.1	5 1	0	1 5	18	1 9	16
4	• (N	1.4	2.8	2.9	5 1	Δ.	2 0	2 3	1 2	11

特開昭 62-82080 (11)

[発明の効果]

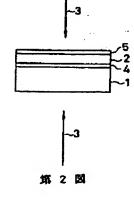
以上節述した如く、本発明によれば高い反射率と高い記録感度を有し、光学的信号の書き込み、再生を安定して行かりことが可能で、かつ再生光や日光、湿度に対する安定性の高い無公害の先情報配録媒体を提供できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図~第3図は、夫々本発明の先情報記録 媒体を示す娯略図である。

1 … 悲板、 2 … 記録層、 3 … レーザ光、 4 … 中間間、 5 … 保護層、 6 … スペーサ。

出願人代理人 弁理士 坪 井 淳



乎 統 補 正 普

昭和 62年1月7日

特許庁長官 黑田明雄殿

1. 事件の表示

特顧昭60-223127号

2. 発明の名称

光情報記録媒体

3. 植正をする者

事件との関係 特許出願人

(037) オリンパス光学工業株式会社

4. 代 題 入

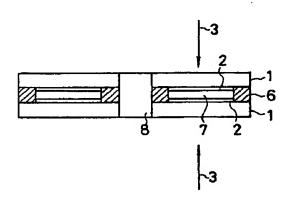
東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 UBEビル 〒100 概括 03 (502) 3181 (大代表)

(8881) 弁理士 坪

海 (2) 华东 (3) 刘王

- 5. 自宛楠正
- 6. 補正の対象

52.1.7



第 3 図

57

7. 雑正の内容

(1)。 明照哲中第 3 頁 12行目において「(ex反射率、 吸収率等)」とあるを「(例えば反射率、吸収率 等)」と訂正する。

②・明閲書中第4 頁 1 ~2 行目において「反面反射率が大きく熱伝導率が大きく比熱も大きいという欠点がある。」とあるを「反面反射率が大きく、しかも熱伝導率が大きく、比熱も大きい等の欠点がある。」と訂正する。

(3) 明報書中第4 頁 10行目において「吸収率が大きく熟伝導が小さく、生産性が良く」とあるを「吸収率が大きく、更に熱伝導率が小さく、加えて生産性が良く」と訂正する。

4)。明報書中第5 頁14行目において「形成」とあるを「器加」と訂正する。

⑤、明維書中第6 頁 3 行目の一段式を下記の如く 訂正する。 C CH-CH-CH-CH-C

(日). 明期国中第11頁 2 行目の一般式を下記の如く、 訂正する。

53

(7). 明銀露中第21頁4 行目の一般式を下記の如く 訂正する。

記

(8) . 明毎番中第23頁 1 行目において「Nーピス」とあるを「Niーピス」と訂正する。 (9) . 明細器中第28頁 9 行目の構造式を下記の如く訂正する。

53